

54) OIL CHAULKING COMPOSITION

11 55-118986 (A) (43) 1980 (19) JP

21 Appl. No. 54-26513 (22) 7.3.1979

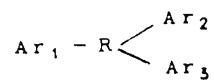
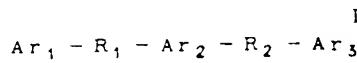
71 NIPPON SEKIYU KAGAKU K.K. (72) SATOSHI NARUI(2)

51 Int. Cl³. C09K3 10,E04B1 66

PURPOSE: An oil chaulking composition that characteristically contains a novel drying oil with a specific molecular weight, thus being bleeding-free.

CONSTITUTION: The objective composition contains, as the essential component, at least one selected from : A) compounds of formula I (Ar₁ ~ Ar₃ are benzene or alkylbenzene; R₁ and R₂ are 2~3C hydrocarbyl), such as α -methylbenzyl- α -methyl-methyl(benzyl-benzene, (B) compounds of formula II (R is 4~7C hydrocarbyl), such as 1-tolyl-1,3-diphenyl-butane and (C) compounds of the formula Ar₁-R-Ar₂. Ar₁ is alkylphenylindane residue; R is 2~3C hydrocarbyl residue; Ar₂ is benzene or alkylbenzene ring, with 300~398 molecular weight.

EFFECT: When applied, the composition is soft clay-like and forms coating films after cured to reject the adhesion of dust.



54. FOAMING FIREPROOF COMPOSITION

11-55-118987 (A) (43) 12.9.1980 - 19 JP

21 Appl. No. 54-26541 (22) 6.3.1979

71) DAINICHI NIPPON DENSEN K.K. (72) TOSHIKAZU OMAE(2)

51 Int. Cl.: C09K3.28,C09K3.10

PURPOSE: A putty-like foaming fireproof composition that is made by impregnating swelling graphite with phosphorus or phosphorous compound, thus forming continuous carbide foam effective against super heating and fire proofing when heated, with prevention of the formation of finely foamed swelling graphite.

CONSTITUTION: Said composition comprises (A) 100pts.wt. of swelling graphite and (B) 5~300, preferably 20~100pts. of phosphorus or phosphorus compound such as phosphorus pentoxide. More preferably, (C) at least one selected from (a) 10~70pts.of an organic liquid or semisolid such as hydrocarbon, (b) 25~70pts. of polyhydric alcohol as monopentaerythritol or hydrocarbon, (c) 25~75pts. of a foaming agent such as finely powdered melamine and (d) grease such as lithium soap grease is added to 100pts. of the resulting composition.

54 FLAME RETARDER OF FINE PARTICLE

11 55-118988 A 43 12.9.1980 19 JP

21 Appl. No. 54-27516 22 8,3,1979

MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU K.K. 72 SHINICHI NAKAYAMA 2

Int. Cl. C09K3/28, B01J13/02, C08K5/00

PURPOSE: The flame retarder is microcapsuled with a resin to eliminate troubles when kneaded or molded, such as evolution of decomposition gas and deterioration of mechanical properties.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭55-118987

⑫ Int. Cl.³
C 09 K 3/28
3/10

識別記号

厅内整理番号
7229-4H
6526-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月12日
発明の数 3
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 発泡性防火組成物

⑮ 特 願 昭54-26541

⑯ 出 願 昭54(1979)3月6日

⑰ 発明者 御前俊和
尼崎市東向島西之町8番地大日
日本電線株式会社内

⑱ 発明者 開出保

尼崎市東向島西之町8番地大日
日本電線株式会社内

⑲ 発明者 谷口仁一
尼崎市東向島西之町8番地大日
日本電線株式会社内
⑳ 出願人 大日本電線株式会社
尼崎市東向島西之町8番地

明細書

1. 発明の名称

発泡性防火組成物

2. 等の請求の範囲

1. 懸濁性黒鉛とリン又はリン化合物とからなり、リン又はリン化合物の量はリン元素量に換算して懸濁性黒鉛ノロロ重量部あたり3～300重量部であることを特徴とする発泡性防火組成物。

2. 同上項の等体あるいは粒子固体、(b)炭素系多価アシコール類又は炭水化物類、(c)炭酸銅、及び鋼カリース類からなる群から選ばれかんくともノ種を共存させてなる特許請求の範囲ノ項に記載の発泡性防火組成物。

J P T S A 3232 で測定した数量がノーマルのバナ状物質である特許請求の範囲ノ項の発泡性防火組成物。

発泡性防火組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、発泡性の防火組成物に関する。懸濁性又は発泡性黒鉛(以下単に発泡性黒鉛と称す)を発泡性の防火用材料として使用する試みが幾々行われているが、懸濁性黒鉛を火焔で加熱したとき、飛散し易い微細な膨張片が生じるのみで異常あるいは防火上有効な発泡性化合物層となり難い問題がある。

ところで、本発明者らの研究によれば、懸濁性黒鉛はリン又はリン化合物の共存下で加熱されると、詳細な機構はまだ不明であるが、リン成分が微細な発泡懸濁性黒鉛の生成を防止し、過熱あるいは防火上有効な発泡炭化物の連続体乃至発泡炭化物層を形成させる作用を有す。

本発明は、かかる新知見のもとづいて開発したものであつて、懸濁性黒鉛とリン又はリン化

る発泡性防火組成物を複数するものである。膨張性黒鉛は、加熱されたとき黒鉛層間化合物の熱分解により膨張する性質を有するものであつて、本発明においては公知のものが用いられる。たとえば、層間化合物として黒鉛酸性硫酸塩、ナトリウム黒鉛、カリ黒鉛、塩化黒鉛、臭素化黒鉛、フッ化黒鉛、黒鉛氧化物、塩化カルシウム黒鉛化合物、塩化第二鉄黒鉛化合物等を有するものが例示し得る。その他、特公昭52-1422173号明細書、特開昭52-109311号明細書、特開昭52-1422174号明細書、成井武、向鶴千尋編、新しい工業材料の科学、A-3炭素と黒鉛商品、金原出版(ノタ68)等に記載のものも使用することができる。

リン又はリン化合物としては、赤リン、黄リン等のリン単体又はリン元素を分子中に含む無機又は有機の化合物が用いられる。本発明においては、リン元素自体の作用で膨張性黒鉛の発泡を前記した通りに改良するのでリン化合物としては、その化学種は問わない。たとえば三價

(3)

14

錠生黒鉛の発泡状態の改善効果が乏しく、一方30%の重量部より多いと組成物の発泡率が小さくなる。従つて、リン又はリン化合物の使用量はリン元素量にして膨張性黒鉛10%の重量部あたり10~15%重量部、特に20~10%の重量部とするのが好ましい。

本発明においては、粒状あるいは粉末状の膨張性黒鉛と粒状、粉末状、あるいは液状のリン又はリン化合物とを単に機械的に複合するのみでよい。粒状、粉末状の本発明の組成物は、自己燃焼保特性はないが、底層、側壁でかごまれる場所等に使用して充分発泡防火機能を発揮する。

本発明の組成物(以下肯定発明組成物と称す)は、以下に記載する(1)~(4)成分の一層又は二層以上を併用すると一層好ましい。

(1)成分 有機の液体あるいは半固体：

化リン、五塩化リン等のリン酸化物類、次亜リン酸、亜リン酸、二亜リン酸、次亜リン酸、オルトリニン酸、ボリリン酸、メタリン酸、カルボリニン酸、等のリン酸類、リン酸アンモニウム、ボリリン酸アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、二リン酸ナトリウム、三リン酸ナトリウム、二リン酸カリウム、三リン酸カリウム等のリン酸塩類、トリクロレジルホスファート、トリフェニルホスファート等リン酸エステル類、メラミンホスファート、クアニールウレアホスファート、ウレアホスファート、ボリホスホリルアミド、ホスホリルトリアミニド、ボリリン酸アンモニウムのアンモニウムの一部をメラミンにて置換したボリリン酸アミド等の有機リン化合物類、三塩化リン、五塩化リン等のハロアン化リン酸、等を例示することができる。

リン又はリン化合物の使用量は、リン元素量に換算して膨張性黒鉛10%の重量部あたり5~30%の重量部である。リン量が5%部未満では膨

15

61

いられる。上記で云う半固体とは115 K 2360~1969で測定した横度(円盤の実針入深さの10倍値)が30以上のものである。肯定発明組成物は極めて自己燃焼保特性の乏しいものが多いが、本同成分と均一な混合物とすることによりバッカ状物質とすることができるので防火材料として容易に使用し易くなる。しかもリン又はリン化合物による膨張性黒鉛の発泡改善効果は相われるととはない。

同成分は化学的には炭化水素類であるが、炭素原子10個あたり水素以外の元素たとえば酸素、硫黄、ハロゲン、銀黃を6個以下の量範囲で含む有機化合物も使用することができる。更にシリコン類も使用することができる。例を挙げると、オクタン、オロビレン、エチレン等のオレフィンの低乃至中重合体類、石油系炭化水素油類、ボリアルキレンクリロール油類、縮聚化

$$\text{OH 指数} = \frac{\text{分子中のOH基の数}}{\text{分子量}} \times 100$$

3. アスファルト類、レリコン HD、シラン化樹脂等
ニトリル等のオム類の低電合体等のシリコン類

等である。油墨で固体の天然又は合成の有機物質とその他の有機物質、たとえば有機酸体、との複合物であつて上記した要求を満すものも同成分として使用することができる。かゝる複合物の例としては各種のオム、ラスチックス類、ウックス類、ロジン類等と先に例示した有機物質との複合物が挙げられる。(b)成分の使用量は特定期成物ノリの重量部あたりノリの20%の重量部程度である。製造、加工性に優れかつ適当な稠度を有するバナを導るためにには、(b)成分として、特にノリ0°Fにおける粘度が200~10,000c.P.s.のものを用い、かつ特定期成物ノリの表面面積あたり溶液体積をノリの7%の重量部程度用いると良い。

(c)成分・炭化水素系多価アルコール類又は炭水化合物類：

下式で示されるOH指数がノリ~ノミであり、カルボン含有量が23~7%の重量率のものが用いられる。

(7)

(d)成分 - 発泡剤：

(d)成分としては、加熱により分解して酸素ガス^{ガス生成}、二酸化炭素、炭酸ガス、アンセニタス等を放出するものが用いられる。

その分解稠度はノリ0~400°C程度のものが好ましい。たとえば、メラミン、尿素ホルムアルデヒド、アミノ酸類、トリメチロールメラシン、ヘキサメチロールメラシン、メラミンとホルムアルデヒドとを付加総合反応させて得られる常温で固体の尿素又は半固体のメラミン樹脂、ウドニジン等の有機アミン類、ジシアジアミド、オキシルウレア、ボリフタミド樹脂、カゼイン、アリジカルボンニアミド、ニトロソスルホンアミド等の有機アミド類、炭素化バラフィンバラクロロメタキシレノール、オトロクロロフルオロ樹脂、イソタクロロフェニル、トリヒニールエーテル等のハロゲン化有機化合物類、ベ

炭化水素系多価アルコール類の例としては、ノベントエリスリトール、ジベントエリスリトール、トリベンタエリスリトール、トリエタレンクリコール、ソルビトール、レゾルシノール、トリベンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ジエチレンクリコール、ラロビレンクリコール、ヘキサメチルクリコール、イノントール等があり、炭水化合物類の例としてはデキストリン、糖粉、クルコース、蔗糖等がある。これらのうち好ましいものはノベントエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール及び糖粉である。

(e)成分の使用量は、特定期成物ノリの重量部あたりノリ~ノミの重量部特に23~7%の重量部程度が適当であつて、(d)成分の使用により組成物の発泡度化物の強度が増大する。

(8)

では、メラミン、トリメチロールメラシン、ヘキサメチロールメラシン、ジシアジアミド等である。特に好ましいものはノリのメラシンのを全体の少くとも25%は通過する部分未のメラミンである。(e)成分の使用量は特定期成物ノリの重量部あたりノリ~ノミの重量部、特に23~7%の重量部であり、(e)成分の併用により発泡度が大きくなる。

(f)消泡・タリース類：

(f)成分としては、天然又は合成の分散媒に増稠剤を分散させた溶液で粘稠ペースト状あるいは半固体状の所謂消泡タリースまたは単にタリースとして知られているものが用いられる。増稠剤の例では、金属石けん類、たとえばMg、Sr、Zn、Pb、Cd、K、Na、Ca、Li、Al等の金属の高級脂肪酸塩、非石けん類、たとえばベントナイト、シリカゲル、フタリシアニン等の無機物質等が用いられる。

重層部であり、(b)成分の使用により、パテ状物質となり得る。

本発明において、特定発明組成物は(a)成分又は(b)成分と(c)成分又は(d)成分とを併用してなるパテ状組成物として用いると好ましく、更に特定発明組成物と(e)成分、(f)成分、及び(g)成分とからなるパテ状組成物として用いると一層好ましい。その場合、各成分の添加量の調節によりJIS K 2360-1-1969で測定した軟度(20°C、ノット内鍛針、3秒針入深さmm)がノット20、特にノット2のパテ状物質となると、複雑加工性、ケーブル貫通孔等の各種間隔への充填性及び発泡防火性の一層優れたものとなる。

上記した各種のパテ状物質の製造にあたり、更に下記の(i)～(iv)成分のノット又は2ノット以上を併用すると一層好ましい。その場合、これら成分の併用によつても得られたパテ状組成物の軟度を上記の値となる様に調節するとよい。

(i)成分 - 充填剤；

2

材料の粒径は、太さノット以下、特に0.05～2.0mm、長さはノット～ノット、特にノット～ノットのものが好ましい。

(i)成分の使用量は、特定発明組成物ノット重量部あたりノット～ノット重量部、特にノット～ノット重量部あたりノット～ノット重量部、(i)成分の併用により発泡炭化物の密度が増大する利点がある。

(j)成分 - 耐熱性増強：

(j)成分としては少くとも200°Cの温度においては軟化又は分解することのない有機又は無機の物質で構成されたもののノット又は2ノット以上が用いられる。かかる物質の種類材料の例としては、石綿、ガラスケーブル、ロックウール、カーボン繊維、アルミニウム、鉄、銅等の金属の繊維等。

(k)成分 - ナイクロルーン：

(k)成分は、有機又は無機の物質で形成され、内部に空隙を有する複数粒子である。

上記空隙は大気から閉鎖されていてもよく、大気に開口してもよい。平均粒子径がノット～ノット、好ましくはノット～ノットであり、かさ密度(1メートル)ノット～ノット、好ましくはノット～ノットのもののノット又は2ノット以上が用いられる。ナイクロルーンの例としては、ホウケイ酸カルシウム(ガラス)、セメント、アスベスト等がある。

合成樹脂からなるラスチックバルーン類、カーボンバルーン類等である。

該成分の使用量は、等定発明組成物ノ₀重量部あたり3～200重量部、特に50～100重量部程度であり、該成分の併用により発泡炭化物の断熱性が向上する。

上記した該成分からなるパテ状物質は、必要配合成分を通常の混練機を用いて順次的に混合することにより容易に製造し得る。

以下、等定発明組成物の実施例及びパテ状物質等本発明の他の各種実施例の効果を示す。

[実施例1～3、比較例1～5]

平均粒度40以下の膨張性黒鉛のみをリットルに入れ、パートにて下から約200°Cに加熱すると、該黒鉛は発泡するも発泡度同様は互に融合せず、きわめて飛散しやすい状態であつた。次に上記と同じ膨張性黒鉛ノ₀重量部と五酸化リンノ₀重量部とからなる組成物（膨張性黒鉛：リン元素量=100:40）[実施例1]及び膨張性黒鉛ノ₀重量部とボリリン酸エ

F₁ノ₀重量部とからなる組成物（膨張性黒鉛：リン元素量=100:20）[実施例2]とともに、上記と同様の方法、条件で加熱したところ、ルツボの開口部一杯に発泡炭化物塊が生成した。

[実施例4～6、比較例6～8]

第1表に示す実施例4～6、比較例6～8の各々を状組成物を等量とし実験用ニードルにて混練器造し、各組成物について後記する試験方法及び評価基準に従い、混練加工性、軟度、発泡性、発泡物の密度を評価した。その結果を同じく第1表に示す。

上記各特性の試験方法及び評価基準は次の通り。

[混練加工性]

容器ノ₀、攪拌翼ノ枚の実験用ニードルに各組成の成分を夫々規定量投入し、室温～40°Cで40分間搅拌し、出来上つた混合物のまとまり状態を外観及び指触に観察し、優、良、不可の三段階に判定する。

◎

優：適度の彈性を有し、手ざわりのしなやかなもの。

良：優と不可の中間。

不可：彈性に乏しくまとまりの悪いもの。

[軟度]

JIS A 5732による軟度(20°C、
150°F円錐針、5秒、針入深さ、mm)を測定
したの三段階に判定する。

A: 10～30

B: 31～100

C: 101以上

[発泡性]

培養皿（内容量約30ml）に一定量（ノド）
のパテを入れランキンガーナーで加熱し発泡状
態を観察し優、良、不可、の三段階に判定する。

優：発泡倍率 30倍以上

良：発泡倍率 3～30倍

不可：発泡せず 3倍未満

特許出願人

大日本電線株式会社
代表者代表取締役 清田正二

◎

◎

第 / 頁

品名	比 較			実験										
	3	4	5	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
シリコンゴムノード	100	100	100	100	100	100	100	100	50	80	30	—	—	100
液体クロロブレンN030	(2)	—	—	100	—	—	—	—	50	50	70	—	—	—
液体クロロブレンG/100	(3)	—	—	—	—	—	—	—	50	50	60	—	—	—
ペントナイトリース	(4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—
液体高鉄	(5)	250	400	600	800	200	250	160	180	200	200	150	160	100
シリリン酸ドミド	—	—	—	50	200	300	160	400	200	150	150	150	250	—
シリリン酸アンヒドリル	—	—	—	—	—	—	180	—	—	—	—	—	—	—
メラミン	—	—	—	—	—	—	160	—	—	—	—	—	150	—
シリリン酸メラミンコート	—	—	—	—	—	—	180	—	—	—	—	—	100	—
ビノベニアエリスリトール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ジベンダエリスリトール	—	—	—	60	—	—	100	100	200	100	100	100	100	170
可塑剤	(6)	—	—	—	—	—	40	40	40	40	40	20	—	—
アスベスト	(7)	10	20	10	10	10	10	10	10	10	10	20	—	10
カラス酸	(8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
ラミニール酸	(9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水和ペレニ	(10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
グリセリン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
タウロ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アルカリ加工性	—	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
発泡性	—	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
発泡性	—	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
発泡性の発生	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可

(1) シリコーン樹脂、210°Fの粘度 4050 cps (日本石油化学製)

(2) より3°Cの粘度 30,000 cps (電気化学製)

(3) より3°Cの粘度 100,000 cps (同上)

(4) シリコーン樹脂、粘度: 370, 温度: 300°C以上

(5) 粘度: 20 カイロメトリック (中央化学製)

(6) トリクロジカルボヒド

(7) 壁紙用 0.07 mm 長さ: 5 mm

(8) 〃 1.3 mm 長さ: 4 mm

(9) 〃 1.9 mm 長さ: 4 mm (日本カイノール製) カイノール

(10) 平均粒子径 1.0 pm (昭和電工製) ハイジライト H #2